

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/014194 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 77/458,  
18/61, C09J 183/10, C09D 183/10, C08L 83/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04601

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. April 2002 (25.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 37 855.6 2. August 2001 (02.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMIS-  
CHE INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Zielstattstrasse 20,  
81379 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÄFER, Oliver  
[DE/DE]; Waldfriedhofstrasse 12, 81377 München (DE).

DELICA, Sabine [DE/DE]; Sonnwendjochstrasse 72,  
81825 München (DE). SCHINDLER, Wolfram [DE/DE];  
Bürgermeister-Prenn-Strasse 8, 82008 Unterhaching (DE).  
PACHALY, Bernd [DE/DE]; Utzenstrasse 1, 84561  
Mehring-Öd (DE).

(74) Anwälte: FRITZ, Helmut usw.; Wacker-Chemie  
GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737  
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, PL, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

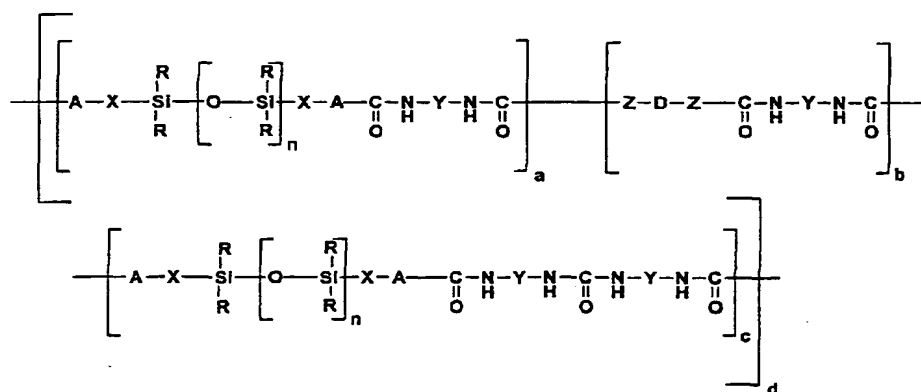
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE / POLYUREA / POLYURETHANE BLOCK COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: ORGANOPOLYSILOXAN/POLYHARNSTOFF/POLYURETHAN-BLOCKCOPOLYMERE



(57) Abstract: The invention relates to an organopolysiloxane/polyurea/polyurethane block copolymer (A) of general formula (I) that can be obtained by using a method having two steps, whereby R, X, A, Y, D, n, a, b, c and d have the meanings as cited in Claim No. 1.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymer (A) der allgemeinen Formel (I) welches erhältlich ist durch ein Verfahren, welches zwei Schritte umfasst, wobei R, X, A, Y, D, n, a, b, c und d die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

WO 03/014194 A1

# Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymere

Die Erfindung betrifft Organopolysiloxan/Polyharnstoff/  
Polyurethan-Blockcopolymere.

5

Die Eigenschaften von Polyurethanen und Siliconelastomeren sind  
in weiten Bereichen komplementär. Polyurethane zeichnen sich  
durch ihre hervorragende mechanische Festigkeit, Elastizität  
und eine sehr gute Haftung, Abriebfestigkeit sowie eine  
10 einfache Verarbeitung durch Extrusion aus der Schmelze aus.  
Siliconelastomere dagegen besitzen eine ausgezeichnete  
Temperatur, UV-, und Bewitterungsstabilität. Dabei behalten sie  
ihre elastischen Eigenschaften bei tieferen Temperaturen bei  
und neigen deshalb auch nicht zur Versprödung. Daneben besitzen  
15 sie spezielle wasserabweisende und antihaftende  
Oberflächeneigenschaften.

Herkömmliche Polysiloxane werden für Elastomere, Dichtungen,  
Kleb- und Dichtstoffe oder Antihaftbeschichtungen in Form  
thixotroper Pasten angewendet. Um die gewünschten  
20 Endfestigkeiten zu erreichen, wurden unterschiedliche  
Härtungswege der Massen entwickelt, mit dem Ziel, die  
gewünschten Strukturen zu festigen und die mechanischen  
Eigenschaften einzustellen. Meist müssen die Polymere aber  
durch den Zusatz von verstärkend wirkenden Additiven, wie  
25 beispielsweise pyrogenen Kieselsäuren abgemischt werden, um  
ausreichende mechanische Eigenschaften zu erreichen.  
Bei den Härtungssystemen unterscheidet man im Wesentlichen  
zwischen Hochtemperatur vulkanisierenden Systemen (HTV) und  
Raumtemperatur vulkanisierenden Systemen (RTV). Bei den RTV-  
30 Massen gibt es sowohl ein- (1K) als auch zweikomponentige (2K)  
Systeme. In den 2K-Systemen werden die beiden Komponenten  
gemischt und damit katalytisch aktiviert und ausgehärtet. Der  
Härtungsmechanismus und der benötigte Katalysator können dabei  
unterschiedlich sein. Üblicherweise erfolgt die Härtung durch  
35 eine peroxidische Vernetzung, durch Hydrosilylierung mittels  
Platinkatalyse oder z.B. durch Kondensationsreaktionen. Solche  
2K-Systeme besitzen zwar sehr lange Topfzeiten, zur Erreichung  
optimaler Eigenschaften müssen jedoch die Mischungsverhältnisse

beider Komponenten genau eingehalten werden, was zu einem erhöhten apparativen Aufwand bei der Verarbeitung führt. 1K-Systeme härten ebenfalls durch eine peroxidische Vernetzung, durch Hydrosilylierung mittels Platinkatalyse oder z.B. durch Kondensationsreaktionen. Hier jedoch ist entweder ein zusätzlicher Verarbeitungsschritt zum Eincompoundieren des Vernetzungskatalysators erforderlich oder die Massen haben nur eine begrenzte Topfzeit. All diesen Systeme ist jedoch gemeinsam, daß die Produkte nach der Verarbeitung unlöslich sind und z.B. auch nicht mehr recycelt werden können.

Daher sollte die Kombination von Urethan- und Silicon-Polymeren Materialien mit guten mechanischen Eigenschaften zugänglich machen, die sich zugleich durch eine gegenüber den Siliconen stark vereinfachten Verarbeitungsmöglichkeiten auszeichnen, jedoch weiterhin die positiven Eigenschaften der Silicone besitzen. Die Kombination der Vorteile beider Systeme kann daher zu Verbindungen mit niedrigen Glastemperaturen, geringen Oberflächenenergien, verbesserten thermischen und photochemischen Stabilitäten, geringer Wasseraufnahme und physiologisch inerten Materialien führen.

Untersuchungen wurden durchgeführt, um die schlechten Phasenverträglichkeiten der beiden Systeme zu überwinden. Durch Herstellung von Polymerblends konnten nur in wenigen speziellen Fällen ausreichende Verträglichkeiten erreicht werden. Erst mit der in I. Yilgör, Polymer, 1984 (25), 1800 und in EP-A-250248 beschriebenen Herstellung von Polydiorganosiloxan-Harnstoffblockcopolymeren konnte dieses Ziel erreicht werden. Die Umsetzung der Polymerbausteine erfolgt letztlich nach einer vergleichsweise einfachen Polyaddition, wie sie für die Herstellung von Polyurethanen angewendet wird. Dabei werden als Ausgangsmaterialien für die Siloxan-Harnstoff-Copolymere als Siloxanbausteine aminoalkyl-terminierte Polysiloxane verwendet. Diese bilden die Weichsegmente in den Copolymeren, analog zu den Polyethern in reinen Polyurethansystemen. Als Hartsegmente werden gängige Diisocyanate eingesetzt, wobei diese auch noch durch Zusatz von Diaminen, wie z.B. 1,6-Diaminohexan oder

Dihydroxyverbindungen wie z.B. Butandiol zur Erreichung höherer Festigkeiten modifiziert werden können. Die Umsetzung der Aminoverbindungen mit Isocyanaten erfolgt dabei spontan und benötigt in aller Regel keinen Katalysator.

- 5 Die Silicon- und Isocyanat-Polymerbausteine sind in einem weiten Bereich problemlos mischbar. Die mechanischen Eigenschaften werden durch das Verhältnis der unterschiedlichen Polymerblöcke Silicon-Weichsegmente und Harnstoff-Hartsegmente und wesentlich durch das verwendete Diisocyanat bestimmt. Durch
- 10 die starken Wechselwirkungen der Wasserstoffbrücken zwischen den Harnstoffeinheiten besitzen diese Verbindungen einen definierten Erweichungspunkt und es werden thermoplastische Materialien erhalten. Der Einsatz dieser thermoplastischen Materialien ist in vielen Anwendungen denkbar: in Dichtmassen, Klebstoffen, als Material für Fasern, als Kunststoffadditiv
- 15 z.B. als Schlagzähverbesserer oder Flammschutzmittel, als Material für Entschäumerformulierungen, als Hochleistungspolymer (Thermoplast, thermoplastisches Elastomer, Elastomer), als Verpackungsmaterial für elektronische Bauteile, in Isolations- oder Abschirmungsmaterialien, in
- 20 Kabelummantelungen, in Antifoulingmaterialien, als Additiv für Putz-, Reinigungs- oder Pflegemittel, als Additiv für Körperpflegemittel, als Beschichtungsmaterial für Holz, Papier und Pappe, als Formentrennmittel, als biokompatibles Material
- 25 in medizinischen Anwendungen wie Kontaktlinsen, als Beschichtungsmaterial für Textilfasern oder textile Gewebe, als Beschichtungsmaterial für Naturstoffe wie z.B. Leder und Pelze, als Material für Membranen und als Material für photoaktive Systeme z.B. für lithographische Verfahren, opt. Datensicherung
- 30 oder opt. Datenübertragung.

- Es bestand also ein Bedarf an Siloxan-Harnstoff-Copolymeren, welche hohe Molekulargewichte und dadurch bedingt günstige mechanische Eigenschaften wie z.B. hohe Reißfestigkeiten und
- 35 Reißdehnungen aufweisen und zusätzlich gute Verarbeitungseigenschaften, wie niedrige Viskosität und Lösungsmittelfreiheit zeigen. Ein weiterer Härtungsschritt zur Vernetzung dieser Materialien ist nicht nötig, da diese durch

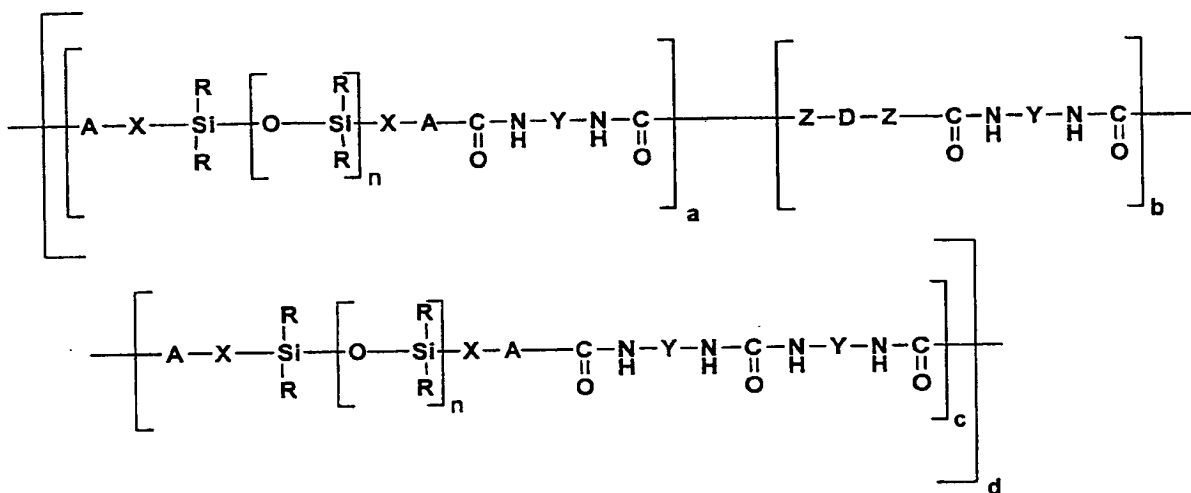
schmelzbare Bestandteile physikalische Vernetzungsstellen aufweisen, welche durch Temperaturerhöhung wieder zerstört und neu orientiert werden können. Weiterhin sollte gewährleistet sein, daß diese Materialien aus preisgünstigen und einfach zugänglichen Edukten hergestellt werden können, um mit bereits bestehenden Systemen auch in ökonomischer Hinsicht konkurrieren können.

Sowohl bei Yilgör et al. als auch in EP-A-250248 werden die als Edukt verwendeten aminoalkylfunktionelle Siloxane über Äquilibrierungsreaktionen hergestellt. Dabei wird in EP-A-250248 beschrieben, daß ausschließlich über eine mit speziellen Äquilibrierungskatalysatoren besonders sorgfältig durchgeführte Äquilibrierungsreaktion aminoalkylterminierte PDMS-Ketten erhalten werden, die auch in höheren Molekulargewichtsbereichen eine ausreichende Reinheit besitzen, um bei der Reaktion mit Diisocyanaten die für gute mechanische Eigenschaften der Endpolymere erforderlichen hohen Molekulargewichte sicherzustellen.

Über Äquilibrierungsreaktionen hergestellte difunktionelle Siliconöle haben jedoch mehrere Nachteile: Die in EP-A-250248 beschriebene Äquilibrierungsreaktion ist eine sehr langwierige Reaktion, bei der außerdem ein sehr teures Edukt wie Bisaminopropyltetramethyldisiloxan und spezielle Katalysatoren verwendet werden müssen, welche extra synthetisiert werden müssen. Dies ist aus ökonomischer Sicht ungünstig. Weiterhin muß am Ende der Äquilibrierungsreaktion der Katalysator entweder thermisch deaktiviert oder neutralisiert werden, was zu Katalysatorresten und somit Verunreinigungen im Endprodukt führt, die Auswirkungen auf die thermische Beständigkeit der so hergestellten Materialien haben. Diese Verunreinigungen sind ebenfalls für einen starken Eigengeruch der daraus synthetisierten Materialien verantwortlich. Weiterhin müssen noch ca. 15 % Siloxancyclen entfernt werden, was aber in der Regel technisch nicht vollständig möglich ist, so daß solche Siloxancyclen im Produkt verbleiben und aus Folgeprodukten ausschwitzen. Während der

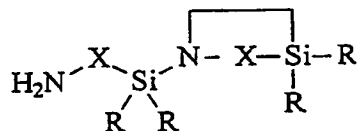
thermischen Behandlung neigen die so hergestellten Siliconöle dazu, einen deutlich sichtbaren Gelbstich anzunehmen.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymer (A) der allgemeinen Formel (1)



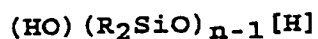
10

welches erhältlich ist durch ein Verfahren, welches zwei Schritte umfaßt, wobei im ersten Schritt ein cyclisches Silazan der allgemeinen Formel (2)



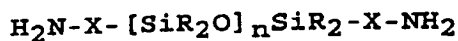
15

mit siliziumorganischer Verbindung der allgemeinen Formel (3),



20

zu Aminoalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (4)



umgesetzt wird, und  
im zweiten Schritt das Aminoalkylpolydiorganosiloxan der  
allgemeinen Formel (4) mit Diisocyanat der allgemeinen Formel  
5 (5)

## OCN-Y-NCO

polymerisiert wird, wobei

- 10 R einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor  
substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20  
Kohlenstoffatomen,  
X einen Alkylen-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, in dem  
einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen  
15 -O- ersetzt sein können,  
A ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe -NR'-,  
Z ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe -NR'-,  
R' Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10  
Kohlenstoffatomen,  
20 Y einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor  
substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20  
Kohlenstoffatomen,  
D einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder  
C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester substituierten Alkylenrest mit 1 bis 700  
25 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte  
Methylenheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -  
OCOO-, ersetzt sein können,  
n eine Zahl von 1 bis 4000,  
a eine Zahl von mindestens 1,  
30 b eine Zahl von 0 bis 40,  
c eine Zahl von 0 bis 30 und  
d eine Zahl größer 0 bedeuten.

Die Herstellung des Aminoalkylpolydiorganosiloxans der  
35 allgemeinen Formel (4) ist kostengünstig, verläuft unter  
schonensten Bedingungen und führt zu Produkten, die farblos und  
geruchsfrei sind. Aminoalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen

Formel (4) enthält weder cyclische Siliconverbindungen, da diese schon auf der Stufe der Silanol-terminierten Edukte der allgemeinen Formel (3) entfernt wurden, noch Äquilibrierungskatalysatoren oder deren Reste, da die Umsetzung von Silanol-Gruppen mit dem Heterocyclus der allgemeinen Formel (2) unkatalysiert in sehr kurzer Zeit erfolgt. Daher sind diese funktionalisierten Siliconöle und deren Folgeprodukte geruchsfrei und farblos.

Idealerweise werden im ersten Schritt die Heterocyclusen der allgemeinen Formel (2) und die Silanol-Gruppen enthaltenden Edukte in äquimolaren Verhältnissen eingesetzt, da so die Entfernung überschüssigen Heterocyclusses unterbleiben kann. Hierzu wird vorzugsweise der Gehalt an aktivem H im Silanol terminiertem Edukt z.B. durch Titration bestimmt, um so eine zumindest äquimolare Menge an Heterocyclen zugeben zu können. Man erhält Bisaminoalkylterminierte Siloxane der allgemeinen Formel (4) in hoher Reinheit, welche sich ebenfalls zur Herstellung hochmolekularer Siloxan-Harnstoff-Blockcopolymere eignen.

Zur Erreichung kürzerer Reaktionszeiten bei der Herstellung hochreiner Bisaminoalkylterminierter Silicone der allgemeinen Formel (4) wird vorzugsweise ein kleiner Überschuß der heterocyclischen Verbindung der allgemeinen Formel (2) verwendet, welcher anschließend in einem einfachen zusätzlichen Verfahrensschritt wie z.B. der Zugaben kleiner Mengen an Wasser entfernt werden kann.

Vorzugsweise bedeutet R einen einwertigen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere nicht substituiert. Besonders bevorzugte Reste R sind Methyl, Ethyl, Vinyl und Phenyl.

Vorzugsweise bedeutet X einen Alkylen-Rest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist der Alkylen-Rest X nicht unterbrochen.

Vorzugsweise bedeutet A eine NH-Gruppe.

Vorzugsweise bedeutet Z ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe.

Vorzugsweise bedeutet Y einen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis  
5 13 Kohlenstoffatomen, der vorzugsweise nicht substituiert ist.  
Vorzugsweise bedeutet Y einen Aralkylen-, linearen oder  
cyclischen Alkylen-Rest.

Vorzugsweise bedeutet D einen Alkylenrest mit mindestens 2,  
10 insbesondere mindestens 4 Kohlenstoffatomen und höchstens 12  
Kohlenstoffatomen.

Ebenfalls vorzugsweise bedeutet D einen Polyoxyalkylenrest,  
insbesondere Polyoxyethylenrest oder Polyoxypropylenrest mit  
mindestens 20, insbesondere mindestens 100 Kohlenstoffatomen  
15 und höchstens 800, insbesondere höchstens 200  
Kohlenstoffatomen.

Vorzugsweise ist der Rest D nicht substituiert.

n bedeutet vorzugsweise eine Zahl von mindestens 3,  
20 insbesondere mindestens 25 und vorzugsweise höchstens 800,  
insbesondere höchstens 400, besonders bevorzugt höchstens 250.

Vorzugsweise bedeutet a eine Zahl von höchstens 50.

25 Wenn b ungleich 0, bedeutet b vorzugsweise eine Zahl von  
höchstens 50, insbesondere höchstens 25.

c bedeutet vorzugsweise eine Zahl von höchstens 10,  
insbesondere höchstens 5.

30

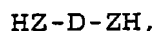
Das Polydiorganosiloxan-Harnstoff-Copolymer der allgemeinen  
Formel (1) zeigt hohe Molekulargewichte und gute mechanische  
Eigenschaften bei guten Verarbeitungseigenschaften.

35 Vor allem durch den Einsatz von Kettenverlängerern wie  
Dihydroxyverbindungen oder Wasser zusätzlich zu den  
Harnstoffgruppen kann eine deutliche Verbesserung der

mechanischen Eigenschaften erreicht werden. So können Materialien erhalten werden, die in den mechanischen Eigenschaften mit herkömmlichen Siliconkautschuken durchaus vergleichbar sind, jedoch eine erhöhte Transparenz aufweisen und in die kein zusätzlicher aktiver Füllstoff eingearbeitet werden muß.

Falls *b* mindestens 1 ist, kann im zweiten Schritt bis zu 95 Gewichtsprozent, bezogen auf alle eingesetzten Komponenten, an Kettenverlängerern, die ausgewählt werden aus Diaminen, Isocyanat-geblockten Hydroxy-Verbindungen, Dihydroxy-Verbindungen oder Mischungen davon, eingesetzt werden.

Vorzugsweise weisen die Kettenverlängerer die allgemeine Formel (6)



auf, wobei D und Z die vorstehenden Bedeutungen aufweisen. Falls Z die Bedeutung O hat, kann der Kettenverlängerer der allgemeinen Formel (6) auch vor der Umsetzung im zweiten Schritt mit Diisocyanat der allgemeinen Formel (5) umgesetzt werden. Gegebenenfalls kann als Kettenverlängerer auch Wasser eingesetzt werden.

Vorzugsweise sind im Copolymer der allgemeinen Formel (1), bezogen auf die Summe der Urethan- und Harnstoffgruppen, mindestens 50 Mol-%, insbesondere mindestens 75 Mol-% Harnstoffgruppen enthalten.

Beispiele für die zu verwendenden Diisocyanate der allgemeinen Formel (5) sind aliphatische Verbindungen wie Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Tetramethylen-1,4-diisocyanat und Methylen-dicyclohexyl-4,4'-diisocyanat oder aromatische Verbindungen wie Methylen-diphenyl-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,5-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Xyloldiisocyanat, Tetramethyl-m-

xyloldiisocyanat oder Mischungen dieser Isocyanate. Ein Beispiel für kommerziell erhältliche Verbindungen sind die Diisocyanate der DESMODUR®-Reihe (H,I,M,T,W) der Bayer AG, Deutschland. Bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate, bei denen Y ein Alkylenrest ist, da diese Materialien führen, die verbesserte UV-Stabilitäten zeigen, welche bei einer Außenanwendung der Polymere von Vorteil ist.

Die  $\alpha,\omega$ -OH-terminierten Alkylene der allgemeinen Formel (6) sind bevorzugt Polyalkylene oder Polyoxyalkylene. Diese sind vorzugsweise weitgehend frei von Kontaminationen aus mono-, tri- oder höherfunktionellen Polyoxyalkylenen sein. Hierbei können Polyetherpolyole, Polytetramethyldiole, Polyesterpolyole, Polycaprolactondiole aber auch  $\alpha,\omega$ -OH-terminierte Polyalkylene auf Basis von Polyvinylacetat, Polyvinylacetatethylencopolymere, Polyvinylchloridcopolymer, Polyisobutlyldiole eingesetzt werden. Bevorzugt werden dabei Polyoxyalkyle verwendet, besonders bevorzugt Polypropylenglykole. Derartige Verbindungen sind als Basismaterialien unter anderem für Polyurethan-Weichschäume und für Beschichtungsanwendungen kommerziell mit Molekularmassen  $M_n$  bis über 10 000 erhältlich. Beispiele hierfür sind die BAYCOLL® Polyetherpolyole und Polyesterpolyole der Bayer AG, Deutschland oder die Acclaim® Polyetherpolyole der Lyondell Inc., USA. Es können auch monomere  $\alpha,\omega$ -Alkylendiole, wie Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol oder Hexandiol eingesetzt werden. Weiterhin sind als Dihydroxyverbindungen im Sinne der Erfindung ebenfalls Bishydroxyalkylsilicone zu verstehen, wie sie z.B. von der Firma Goldschmidt unter dem Namen Tegomer H-Si 2111, 2311 und 2711 vertrieben werden.

30

Die Herstellung der oben beschriebenen Copolymere der allgemeinen Formel (1) kann sowohl in Lösung als auch in Festsubstanz, kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Wesentlich dabei ist, dass für die gewählte Polymermischung unter den Reaktionsbedingungen eine optimale und homogene Durchmischung der Bestandteile erfolgt und eine Phasenunverträglichkeit gegebenenfalls durch Lösungsvermittler

35

verhindert wird. Die Herstellung hängt dabei vom verwendeten Lösungsmittel ab. Ist der Anteil der Hartsegmente wie Urethan- oder Harnstoffeinheiten groß, so muss gegebenenfalls ein Lösungsmittel mit einem hohen Löslichkeitsparameter wie  
5 beispielsweise Dimethylacetamid gewählt werden. Für die meisten Synthesen hat sich THF als ausreichend gut geeignet erwiesen. Vorzugsweise werden alle Bestandteile in einem inerten Lösungsmittel gelöst. Besonders bevorzugt ist eine Synthese ohne Lösungsmittel.

10

Für die Reaktion ohne Lösungsmittel ist die Homogenisierung der Mischung von entscheidender Bedeutung bei der Umsetzung. Ferner kann die Polymerisation auch durch die Wahl der Reaktionsfolge bei einer Stufensynthese gesteuert werden.

15

Die Herstellung sollte für eine bessere Reproduzierbarkeit generell unter Ausschluss von Feuchtigkeit und unter Schutzgas, üblicherweise Stickstoff oder Argon erfolgen.

20 Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise, wie bei der Herstellung von Polyurethanen üblich, durch Zugabe eines Katalysator. Geeignete Katalysatoren für die Herstellung sind Dialkylzinnverbindungen, wie beispielsweise Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, oder tertiäre Amine wie beispielsweise N,N-  
25 Dimethylcyclohexanamin, 2-Dimethylaminoethanol, 4-Dimethylaminopyridin.

Bevorzugte Anwendungen der Polydiorganosiloxan-Harnstoff-Copolymere der allgemeinen Formel (1) sind Verwendungen als  
30 Bestandteil in Kleb- und Dichtstoffen, als Basisstoff für thermoplastische Elastomere wie beispielsweise Kabelumhüllungen, Schläuche, Dichtungen, Tastaturmatten, für Membranen, wie selektiv gasdurchlässige Membranen, als Zusatzstoffe in Polymerblends, oder für  
35 Beschichtungsanwendungen z.B. in Antihaftbeschichtungen, gewebeverträglichen Überzügen, flammgehemmten Überzügen und als biokompatible Materialien.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen und alle Drücke 0,10 MPa (abs.). Alle Viskositäten wurden bei 20°C bestimmt. Die Molekularmassen wurden mittels GPC in Toluol (0,5 ml/min) bei 23 °C bestimmt (Säule: PLgel Mixed C + PLgel 100 A, Detektor: RI ERC7515)

10

**Vergleichsbeispiel 1:**

In einem 2000 ml-Kolben wurden 1550 g Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) und 124 g Bisaminopropyltetramethyldisiloxan (M = 248 g/mol) vorgelegt. Anschließend wurden 1500 ppm Tetramethylammoniumhydroxid zugegeben die Mischung wurde bei 100 °C für 12 Stunden äquilibriert. Danach wurde für 2 Stunden auf 150 °C erhitzt und anschließend 160 g D4-Cylus abdestilliert. Man erhielt so ein Bisaminopropyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 3000 g/mol, welches leicht gelblich eingefärbt war und einen deutlich wahrnehmbaren Amingeruch besaß.

20

**Vergleichsbeispiel 2:**

Aus dem im Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Aminöl wurde in einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler durch Umsetzung mit Diisocyanat ein Blockcopolymer hergestellt. Dabei wurden 40g Bisaminopropyl-PDMS (Mol-Gewicht 3000) in einem Lösungsmittelgemisch aus 80ml trockenem THF und 20ml Dimethylacetamid vorgelegt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,33 g Methylendi-p-phenyldiisocyanat in 20ml trockenem THF zugetropft und danach 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt. Man erhielt ein Copolymer mit einem Molekulargewicht von Mw 161000 g/mol, welches in der TMA einen Erweichungsbereich bei 154 °C zeigte. Das Blockcopolymer zeigte die gleiche

30

35

Gelbfärbung wie das als Edukt verwendete Aminöl, was auch durch mehrmaliges Umfällen in Hexan nicht entfernt werden konnte. Der Amin-Geruch war ebenfalls im Polymer noch deutlich wahrnehmbar.

5    **Beispiel 1**

In einem 2000 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 1500g Bishydroxy-terminiertes-Polydimethylsiloxan (Mol-Gewicht 3000 g/mol) vorgelegt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 116 g 1-(3-Aminopropyl-1,1-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-1-aza-2-sila-cyclopentan zugetropft und danach 1  
10    Stunde stehen gelassen. Man erhielt so ein glasklares Bisaminopropyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 3200 g/mol, das laut <sup>29</sup>Si-NMR frei von Si-OH-Gruppen war und keinerlei Eigengeruch aufwies.

15

**Beispiel 2**

In einem 2000 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 1080g Bishydroxy-terminiertes-Polydimethylsiloxan (Mol-Gewicht 10800 g/mol) vorgelegt. Anschließend wurde bei einer  
20    Temperatur von 60 °C 23,2 g 1-(3-Aminopropyl-1,1-dimethylsilyl)-2,2-dimethyl-1-aza-2-sila-cyclopentan zugetropft und danach 5 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen erhielt man glasklares ein Bisaminopropyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 11000 g/mol,  
25    das laut <sup>29</sup>Si-NMR frei von Si-OH-Gruppen war und keinerlei Eigengeruch aufwies.

**Beispiel 3**

In einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 40g Bisaminopropyl-PDMS (Mol-Gewicht 3200) in einem  
30    Lösungsmittelgemisch aus 80ml trockenem THF und 20ml Dimethylacetamid vorgelegt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,33 g Methylendi-p-phenyldiisocyanat in 20ml trockenem THF zugetropft und danach 1  
35    Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt.

Man erhielt ein klares Copolymer mit einem Molekulargewicht von  $M_w$  161000 g/mol, welches in der TMA einen Erweichungsbereich bei 154 °C zeigte und keinen Eigengeruch zeigte.

#### 5 Beispiele 4-9:

Analog zu Beispiel 3 wurde ein Bisaminopropyl-PDMS mit einem Molekulargewicht von 3200 g/mol oder 11000 g/mol mit anderen Diisocyanaten umgesetzt.

Bei- spiel	Aminöl	Diiso- cyanat	Aus- beute	Molekular- gewicht ( $M_w$ ) [g/mol]	Erweichung
4	3200 g/mol	IPDI	95 %	88.000	65 °C
5	3200 g/mol	HMDI	92 %	95.000	63 °C
6	3200 g/mol	TDI	88 %	114.000	131 °C
7	3200 g/mol	TMXDI	96 %	110.000	171 °C
8	3200 g/mol	H12MDI	94 %	97.000	126 °C
9	11000 g/mol	MDI	89 %	154.000	Nicht Bestimmt.
10	11000 g/mol	IPDI	87 %	167.000	Nicht Bestimmt
11	11000 g/mol	TDI	93 %	198.000	Nicht Bestimmt
12	11000 g/mol	H12MDI	91 %	212.000	Nicht Bestimmt

10

#### Beispiel 13:

In einem Zweiwellenknetter der Firma Collin, Ebersberg mit 4 Heizzonen wurde unter Stickstoffatmosphäre in der ersten Heizzone das Diisocyanat und in der zweiten Heizzone das Aminopropylterminierte Siliconöl dosiert. Das Temperaturprofil der Heizzonen war wie folgt programmiert: Zone 1 30°C, Zone 2 100°C, Zone 3 150°C, Zone 4 140°C. Die Drehzahl betrug 50 u/min. Das Diisocyanat (Methylen-bis-(4-Isocyanatocyclohexan)) wurde in Zone 1 mit 304mg/min dosiert und das Aminöl (3200 g/mol) wurde in Zone 2 mit 3,5g/min dosiert. An der Düse des Extruders konnte ein klares Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Blockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 110.000 g/mol und

20

einer Erweichungstemperatur von 126°C abgenommen werden, welches kein Eigengeruch aufwies.

#### Beispiel 14:

5 Analog zu Beispiel 13 wurden in einem Zweiwellenknetter der Firma Collin, Ebersberg (Teach-Line) mit 4 Heizzonen unter Stickstoffatmosphäre bei folgendem Temperaturprofil (Zone 1 30°C, Zone 2 90°C, Zone 3 120°C, Zone 4 130°C, Drehzahl = 50 u/min) das Diisocyanat (Isophorondiisocyanat) in Zone 1 mit 179  
10 mg/min und das Aminöl (3200 g/mol) in Zone 2 mit 3,5g/min dosiert. An der Düse des Extruders konnte ein klares, geruchsfreies Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Blockcopolymer mit einer Erweichungstemperatur von 58°C abgenommen werden. Es hatte ein Molekulargewicht von 52.000 g/mol.

15

#### Beispiel 15

Analog zu Beispiel 13 wurden in einem Zweiwellenknetter der Firma Collin, Ebersberg (Teach-Line) mit 4 Heizzonen unter Stickstoffatmosphäre bei folgendem Temperaturprofil (Zone 1  
20 30°C, Zone 2 100°C, Zone 3 170°C, Zone 4 180°C, Drehzahl = 50 u/min) das Diisocyanat (Toluol 2,4-diisocyanat) in Zone 1 mit 111 mg/min und das Aminöl (11.000 g/mol) in Zone 2 mit 5,2 g/min dosiert. An der Düse des Extruders konnte ein Polydimethylsiloxan-Polyharnstoff-Blockcopolymer mit einer  
25 Erweichungstemperatur von 87°C abgenommen werden. Es hatte ein Molekulargewicht von 195.000 g/mol.

#### Beispiel 16

In einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler  
30 wurden 32g Bisaminopropyl-PDMS (Mol-Gewicht 3200) und 5 g Bishydroxypropyl-PDMS (Tegomer 2711, Th. Goldschmidt AG, Mol-Gewicht 5200) in einem Lösungsmittelgemisch aus 80ml trockenem THF und 20ml Dimethylacetamid vorgelegt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Dibutylzinndilaurat wurde bei Raumtemperatur eine  
35 Lösung von 2,5 g Isophorondiisocyanat in 20ml trockenem THF zugetropft und danach 2 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt.

Man erhielt ein Copolymer mit einem Molekulargewicht von Mw 78000 g/mol, welches einen Erweichungspunkt bei 42 °C hat.

#### Beispiel 17

- 5 In einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 32g Bisaminopropyl-PDMS (Mol-Gewicht 3200) und 0,9 g Butandiol in einem Lösungsmittelgemisch aus 80ml trockenem THF und 20ml Dimethylacetamid vorgelegt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Dibutylzinndilaurat wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von
- 10 4,5 g Isophorondiisocyanat in 20ml trockenem THF zugetropft und danach 2 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt. Man erhielt ein Copolymer mit einem Molekulargewicht von Mw 63000 g/mol.

15

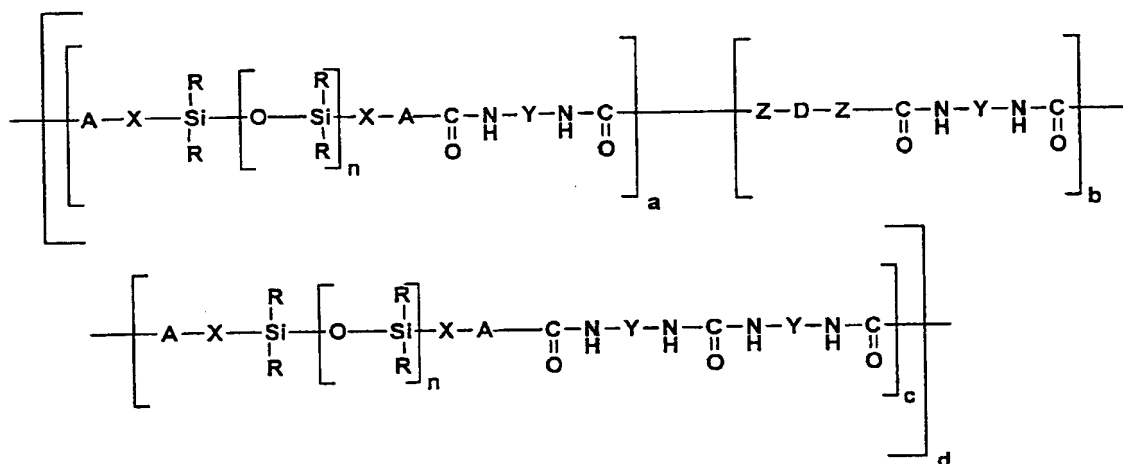
#### Beispiel 18

- In einem 250 ml-Kolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 32g Bisaminopropyl-PDMS (Mol-Gewicht 3200) und 1,2 g Hexamethyldiamin in einem Lösungsmittelgemisch aus 80ml
- 20 trockenem THF und 20ml Dimethylacetamid vorgelegt. Nach Zugabe einer Lösung von 4,5 g Isophorondiisocyanat in 20ml trockenem THF wurde 2 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde das Polymer durch Eintropfen in Hexan ausgefällt.
- 25 Man erhielt ein Copolymer mit einem Molekulargewicht von Mw 73000 g/mol.

- Die vorangegangenen Beispiele zeigen, daß hochmolekulare Siloxan-Harnstoff-Blockcopolymere auch mit Aminosilikon
- 30 hergestellt werden können, welche nicht durch besondere Äquilibrierungsreaktionen hergestellt werden. Diese Materialien zeigen nicht nur ein besseres Eigenschaftsbild als die bisher bekannten Materialien (geruchsfrei, absolut farblos), sondern sind auch wesentlich schneller herzustellen.

## Patentansprüche

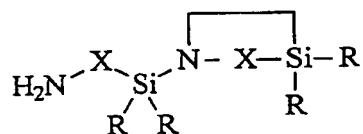
1. Organopolysiloxan/Polyharnstoff/Polyurethan-Blockcopolymer  
(A) der allgemeinen Formel (1)



5

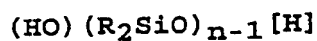
welches erhältlich ist durch ein Verfahren, welches zwei Schritte umfasst, wobei im ersten Schritt ein cyclisches Silazan der allgemeinen Formel (2)

10

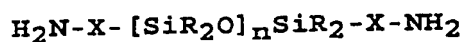


mit siliziumorganischer Verbindung der allgemeinen Formel (3),

15



zu Aminoalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (4)



20

umgesetzt wird, und

im zweiten Schritt das Aminoalkylpolydiorganosiloxan der allgemeinen Formel (4) mit Diisocyanat der allgemeinen Formel (5)

5

OCN-Y-NCO

- polymerisiert wird, wobei
- R einen einwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
- 10 X einen Alkylen-Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O- ersetzt sein können,
- A ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe -NR'-,
- 15 Z ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe -NR'-,
- R' Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
- Y einen zweiwertigen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,
- 20 D einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester substituierten Alkylenrest mit 1 bis 700 Kohlenstoffatomen, in dem einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -COO-, -OCO-, oder -
- 25 OCOO-, ersetzt sein können,
- n eine Zahl von 1 bis 4000,
- a eine Zahl von mindestens 1,
- b eine Zahl von 0 bis 40,
- c eine Zahl von 0 bis 30 und
- 30 d eine Zahl größer 0 bedeuten.
2. Copolymer nach Anspruch 1, bei dem n eine ganze Zahl von 25 bis 250 bedeutet.
- 35 3. Copolymer nach Anspruch 1 oder 2, bei dem R Methyl ist.

4. Copolymer nach Anspruch 1 bis 3, bei dem X gleich Propylen ist.
- 5 5. Copolymer nach Anspruch 1-4, bei dem Z eine Aminogruppe ist.
6. Copolymer nach Anspruch 1-4, bei dem Z eine Sauerstoff-Atom ist.
- 10 7. Copolymer nach Anspruch 1-6, bei dem Y ein Aralkylen-Rest ist.
8. Copolymer nach Anspruch 1-6, bei dem Y ein linearer oder cyclischer Alkylen-Rest ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/04601

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G77/458 C08G18/61 C09J183/10 C09D183/10 C08L83/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09J C09D C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 34030 A (MINNESOTA MINING & MFG ;SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R (U) 31 October 1996 (1996-10-31) claims; examples ---	1-8
X	EP 0 250 248 A (MINNESOTA MINING & MFG) 23 December 1987 (1987-12-23) cited in the application claims; examples ---	1-8
X	WO 96 34029 A (MINNESOTA MINING & MFG ;SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R (U) 31 October 1996 (1996-10-31) claims; examples -----	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 2002

Date of mailing of the international search report

03/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/04601

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9634030	A	31-10-1996	WO	9634030 A1	31-10-1996
			AU	5668396 A	18-11-1996
			BR	9608034 A	12-01-1999
			CA	2218363 A1	31-10-1996
			CN	1186505 A	01-07-1998
			EP	0822952 A1	11-02-1998
			JP	11504373 T	20-04-1999
<hr/>					
EP 0250248	A	23-12-1987	AU	591989 B2	21-12-1989
			AU	7447487 A	24-12-1987
			BR	8703101 A	08-03-1988
			CA	1339226 A1	05-08-1997
			DE	3752135 D1	11-12-1997
			DE	3752135 T2	16-04-1998
			EP	0250248 A2	23-12-1987
			EP	0737700 A2	16-10-1996
			ES	2110391 T3	16-02-1998
			HK	1011036 A1	22-09-2000
			JP	2901236 B2	07-06-1999
			JP	10310628 A	24-11-1998
			JP	3075470 B2	14-08-2000
			JP	10279915 A	20-10-1998
			JP	2799381 B2	17-09-1998
			JP	8231726 A	10-09-1996
			JP	3024678 B2	21-03-2000
			JP	10060386 A	03-03-1998
			JP	2784761 B2	06-08-1998
			JP	63003029 A	08-01-1988
			KR	9609692 B1	23-07-1996
			KR	9609691 B1	23-07-1996
			TR	24305 A	01-08-1991
			US	5512650 A	30-04-1996
			US	5461134 A	24-10-1995
			US	5214119 A	25-05-1993
			US	5290615 A	01-03-1994
			ZA	8704414 A	22-02-1989
<hr/>					
WO 9634029	A	31-10-1996	AU	5630296 A	18-11-1996
			BR	9608028 A	17-02-1999
			CA	2219787 A1	31-10-1996
			CN	1181764 A	13-05-1998
			EP	0822951 A1	11-02-1998
			JP	11504372 T	20-04-1999
			WO	9634029 A1	31-10-1996
<hr/>					

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04601

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08G77/458 C08G18/61 C09J183/10 C09D183/10 C08L83/10		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09J C09D C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 34030 A (MINNESOTA MINING & MFG ;SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R (U) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Ansprüche; Beispiele -----	1-8
X	EP 0 250 248 A (MINNESOTA MINING & MFG) 23. Dezember 1987 (1987-12-23) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-8
X	WO 96 34029 A (MINNESOTA MINING & MFG ;SHERMAN AUDREY A (US); ROMANKO WALTER R (U) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Ansprüche; Beispiele -----	1-8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. August 2002		03/09/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Kolitz, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04601

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9634030	A	31-10-1996	WO	9634030 A1	31-10-1996
			AU	5668396 A	18-11-1996
			BR	9608034 A	12-01-1999
			CA	2218363 A1	31-10-1996
			CN	1186505 A	01-07-1998
			EP	0822952 A1	11-02-1998
			JP	11504373 T	20-04-1999
EP 0250248	A	23-12-1987	AU	591989 B2	21-12-1989
			AU	7447487 A	24-12-1987
			BR	8703101 A	08-03-1988
			CA	1339226 A1	05-08-1997
			DE	3752135 D1	11-12-1997
			DE	3752135 T2	16-04-1998
			EP	0250248 A2	23-12-1987
			EP	0737700 A2	16-10-1996
			ES	2110391 T3	16-02-1998
			HK	1011036 A1	22-09-2000
			JP	2901236 B2	07-06-1999
			JP	10310628 A	24-11-1998
			JP	3075470 B2	14-08-2000
			JP	10279915 A	20-10-1998
			JP	2799381 B2	17-09-1998
			JP	8231726 A	10-09-1996
			JP	3024678 B2	21-03-2000
			JP	10060386 A	03-03-1998
			JP	2784761 B2	06-08-1998
			JP	63003029 A	08-01-1988
			KR	9609692 B1	23-07-1996
			KR	9609691 B1	23-07-1996
			TR	24305 A	01-08-1991
			US	5512650 A	30-04-1996
			US	5461134 A	24-10-1995
			US	5214119 A	25-05-1993
			US	5290615 A	01-03-1994
			ZA	8704414 A	22-02-1989
WO 9634029	A	31-10-1996	AU	5630296 A	18-11-1996
			BR	9608028 A	17-02-1999
			CA	2219787 A1	31-10-1996
			CN	1181764 A	13-05-1998
			EP	0822951 A1	11-02-1998
			JP	11504372 T	20-04-1999
			WO	9634029 A1	31-10-1996